

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086855

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/48

H01M 4/02

H01M 4/60

H01M 10/40

(21)Application number : 09-257828

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1997

(72)Inventor : KAHATA TOSHIYUKI
OSAWA TOSHIYUKI

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which uses V2O5 aerogel as a neagative electrode active material and has high-energy density and is superior in a cycle characteristic.

SOLUTION: A battery is constituted, by respectively using a complex of V2O5 aerogel and a soluble conductive high polymer as a positive electrode active material and a gel-like high polymer solid electrolyte as an electrolyte. When a beaker cell is manufactured, a positive electrode is manufactured by press-fitting this to a SUS 304 wire net by mixing/kneading V2O5 aerogel, acetylene black, graphite and polytetrafluoroethylene. The electrolyte is prepared by a nonaqueous solvent solution (an electrolytic solution) of LiPF6 and the gel-like high polymer solid electrolyte. This gel-like high polymer solid electrolyte is manufactured by having ultraviolet rays irradiated to a solution by mixing the electrolytic solution, ethoxydiethylene glycol acrylate, trimethylolpropane triacrylate, benzoin isopropyl ether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is V2 05 to positive active material. Rechargeable battery characterized by using a solid electrolyte for an electrolyte for aerogel, respectively.

[Claim 2] It sets to claim 1 and positive active material is V2 O5. Rechargeable battery characterized by being the complex of aerogel and a conductive polymer.

[Claim 3] The rechargeable battery characterized by a conductive polymer being a fusibility conductive polymer in claim 2.

[Claim 4] The rechargeable battery characterized by a solid electrolyte being a solid polymer electrolyte in claims 1, 2, or 3.

[Claim 5] The rechargeable battery characterized by a solid polymer electrolyte being a gel solid polymer electrolyte in claim 4.

[Claim 6] The rechargeable battery characterized by a negative-electrode active material being a carbon material in any one term of claims 1-5.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is V2 O5 to positive active material. It is related with the rechargeable battery using aerogel which is a high energy consistency and was excellent in the cycle property.

[0002]

[Description of the Prior Art] There is a remarkable thing in the advance of the miniaturization of electronic equipment in recent years, and lightweight-izing, and it especially set in OA field, and has miniaturized and lightweight-ized from the desktop mold to laptop and a notebook mold. In addition, the field of new small electronic equipment, such as an electronic notebook and an electronic "still" camera, also appears, and, in addition to the miniaturization of the further conventional hard disk and a floppy disk, development of memory card is furthered. High performance-ization of a high energy consistency, high power, etc. is demanded also of the cell supporting such power in the wave of the miniaturization of such electronic equipment, and lightweight-izing.

[0003] Also in the configuration of a cell, from the former, the square shape cell which can be set by the configuration of a device is variously developed from the thing of a certain cylindrical shape, and it is put on the market. Also in the class of cell, development of the nickel hydride battery of a high energy consistency, a lithium ion battery, and a lithium cell is made more from a certain nickel-cadmium battery from the former, and the lead cell. Especially a lithium ion battery and a lithium cell have the high electrical potential difference and the high energy density beyond 3V.

[0004] as the positive-electrode ingredient of a lithium ion battery and a lithium cell -- MnO₂, TiS₂, V₂O₅, LiCoO₂, LiNiO₂, and LiMn₂O₄ etc. -- the transition-metals chalcogen compound is mainly used. Although these transition-metals chalcogen compounds are ingredients with the high energy density per volume, conductivity is low in itself, and since there is no self-binding property, electric conduction agents, such as graphite, and binders, such as poly tetrapod ethylene and polyvinylidene fluoride, are needed. Conductive polymers, such as polyacetylene, polypyrrole, and the poly aniline, were mentioned as other positive active material, and especially the poly aniline has the high energy density per weight, and has been studied as a stable electrode material. Itself has conductivity in the state of charge, and a conductive polymer can produce an electrode, without a self-binding property also using an electric conduction agent and a binder from a certain thing.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, while the conductive polymer is lightweight, its energy density per volume is sharply low to a transition-metals chalcogen compound. Although the proposal (JP,63-102162,A) which mixes a conductive polymer with a transition-metals chalcogen compound, and produces a positive electrode is made, still, the energy density of an electrode is not enough.

[0006] B. Le, S.Passerini, J.Guo, J.Ressler, B.B.Owens, and In W.H.Smyrl, J.Electrochem.Soc., and 143 and 2099 (1996), it is V2 O5. Using aerogel as positive active material, when Li is used for a negative electrode, having the very high energy density of 1600 mWh/g is suggested. However, the fundamental property of positive electrodes for cells, such as the cycle property of charge and discharge, is not shown at all. this invention persons are V2 O5. When the nonaqueous rechargeable battery was produced using aerogel, charge-and-discharge effectiveness and a cycle property were bad.

[0007] This invention was made in view of the above-mentioned trouble, and the purpose is V2 O5. It is in

offering the rechargeable battery which is the high energy consistency which used aerogel for positive active material, and is excellent in a cycle property.

[0008]

[Means for Solving the Problem] A rechargeable battery according to claim 1 is V2 O5 to positive active material. It is characterized by using a solid electrolyte for an electrolyte for aerogel, respectively.

[0009] For a rechargeable battery according to claim 2, it sets to claim 1 and positive active material is V2 O5. It is characterized by being the complex of aerogel and a conductive polymer.

[0010] A rechargeable battery according to claim 3 is characterized by a conductive polymer being a fusibility conductive polymer in claim 2.

[0011] A rechargeable battery according to claim 4 is characterized by a solid electrolyte being a solid polymer electrolyte in claims 1, 2, or 3.

[0012] A rechargeable battery according to claim 5 is characterized by a solid polymer electrolyte being a gel solid polymer electrolyte in claim 4.

[0013] A rechargeable battery according to claim 6 is characterized by a negative-electrode active material being a carbon material in any one term of claims 1-5.

[0014] this invention persons resulted in header this invention that charge-and-discharge effectiveness and a cycle property improved greatly compared with the case where the electrolytic solution is used for an electrolyte, when the solid electrolyte was used for the electrolyte in the cell which used 2OV5 aerogel for positive active material, as a result of repeating examination wholeheartedly in view of the above-mentioned situation.

[0015] Although the cell of this invention has high charge-and-discharge effectiveness to why and is not certain in whether it excels in a cycle property, not using a solid electrolyte, by the cell which used the electrolytic solution for the electrolyte, in connection with charge and discharge, a positive electrode is destroyed mechanically, and omission of an electrode active material are seen in the electrolytic solution. By the cell using a solid electrolyte, mechanical destruction of a positive electrode is not observed but it is thought that charge-and-discharge effectiveness and a cycle property are excellent.

[0016] [Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained. V2 O5 used for the cell of this invention Aerogel adds an electric conduction agent and a binder as occasion demands, and is processed into an electrode. As an electrode active material used for the cell of this invention, it is V2 O5. Although it is [an aerogel independent] satisfactory in any way, it is also possible to mix and use other electrode active materials.

[0017] As an electrode active material besides the above ** MnO₂ and Mn₂ O₃, CoO₂, NiO₂, TiO₂, and V2 O₅, V₃ O₈, Cr₂ O₃, and Fe₂ -- 3 (SO₄), Fe₂ 3 (MnO₂), Fe₂ 3 (WO₂), TiS₂, MoS₂, LiCoO₂, LiNiO₂, and LiMn₂ O₄ etc. -- a transition-metals chalcogen compound -- S. J. Visco, et al., Mbl. Cryst. Liq. Cryst., a disulfide compound as shown in 190,185 (1990), Polyacethylene, polypyrrole, the poly thiophene, the poly alkyl thiophene, Conductive polymers, such as the poly carbazole, the poly azulene, and a poly diphenyl benzidine, and a carbon body can be mentioned, and also in this, a conductive polymer is conductivity though it is an active material, and it is desirable for impedance reduction of a positive electrode.

[0018] Moreover, it is V2 O5 in the solution which dissolved the fusibility conductive polymer also in the conductive polymer since fusibility conductive polymers, such as the poly alkyl thiophene, the poly aniline, and fusibility polypyrrole, were meltable to the specific organic solvent. Aerogel is mixed, and it distributes, applies on a conductive substrate, and becomes producible [an electrode] by removing an organic solvent. At this time, it is V2 O5. Since compound-ization with aerogel and a fusibility conductive polymer can be carried out to homogeneity, the electrode of the outstanding engine performance is producible. When using a fusibility conductive polymer, an electric conduction agent and a binder are used as occasion demands, but since the fusibility conductive polymer itself functions as an electric conduction agent and a binder, the amount used is sharply reducible, not using an electric conduction agent and a binder at all.

[0019] As an electric conduction agent used for electrode production of this invention, acetylene black, KETCHIEN black, carbon black, GURAFI, etc. are mentioned. As a binder used for electrode production of this invention, polytetrafluoroethylene, a polyvinyl chloride, a polyvinyl pyridine system compound, polyvinylidene fluoride, etc. can be illustrated.

[0020] Although the thing of an inorganic system and an organic system can be used as a solid electrolyte in

this invention, when interfacial resistance with ionic conductivity, a mechanical property, productivity, and an electrode is taken into consideration, a solid polymer electrolyte is desirable. As an inorganic system solid electrolyte, metal halogenides, such as AgCl, AgBr, and AgI, LiI, RbAg 4I4, RbAg4 I4 CN, etc. are mentioned. As a giant-molecule solid electrolyte, polyethylene oxide, polypropylene oxide, The complex which dissolved the electrolyte salt into the polymer matrix by making polyvinylidene fluoride, polyacrylamide, etc. into a polymer matrix, Or although the solid polymer electrolyte which graft-ized ionic dissociation radicals, such as these gel bridge formation objects, low-molecular-weight polyethylene oxide, and crown ether, to the polymer principal chain, or the gel solid polymer electrolyte which made the amount polymer of macromolecules contain the electrolytic solution can be mentioned It is high, and ionic conductivity can make interfacial resistance with an electrode small, and especially a gel solid polymer electrolyte has it. [desirable]

[0021] A gel solid polymer electrolyte is produced from a polymerization nature monomer or oligomer, and an electrolyte salt at least. Moreover, since the solid polymer electrolyte gel which added and produced the non-aqueous solvent in a polymerization nature monomer or oligomer, and an electrolyte salt has the ionic conductivity which is equal to the electrolytic solution, although an electrochemistry component with low internal resistance is produced, it is the most desirable. Even if it uses the solid polymer electrolyte of this invention for an electrochemistry component independently, it is satisfactory in any way, but in order to prevent a short circuit completely, it may compound-ize with a separator and you may use. A polymerization initiator, a storage stabilizer, or a CHIKUSO agent can be added to said constituent as occasion demands, and it can use for it.

[0022] In this invention, what contains hetero atoms other than carbon, such as an oxygen atom, a nitrogen atom, and a sulfur atom, in intramolecular is used as said polymerization nature monomer or oligomer. While said hetero atom promotes ionization of an electrolyte salt and raises the ion conductivity of a solid electrolyte in the solid electrolyte (viscoelastic body) which is made to dissolve the polymerization nature compound containing these hetero atoms in nonaqueous electrolyte, is made to carry out a polymerization reaction, and is obtained, it is thought that there is also work which raises the reinforcement of a solid electrolyte.

[0023] Moreover, although especially the class of polymerization nature compound used by this invention is not restrained but what polymerization reactions, such as thermal polymerization and an activity beam-of-light polymerization, are made to occur, and obtains them is included by this, what shows photopolymerization nature especially with an activity beam of light is desirable. An urethane-ized reaction is desirable although the polymerization reaction by others, an epoxy group, and an acrylate radical etc. is mentioned as a thermal polymerization reaction. [reaction / urethane-ized] Moreover, although the polymerization reaction by unsaturated-carboxylic-acid ester, the polyene / poly thiol mixture, and cross-linking macromere (an organic silane, PORIISO thianaphthene, etc.) is mentioned as an activity beam-of-light polymerization reaction, it is a reaction by unsaturated-carboxylic-acid ester, the polyene / poly thiol mixture preferably.

[0024] The polymerization reaction of the unsaturated-carboxylic-acid ester which is excellent as a polymerization reaction the following, especially in the electrolytic solution, the polymerization reaction of a polyene / poly thiol mixture, and a polyurethane-ized reaction are explained in full detail. In addition, the acrylate in this specification (meta) means acrylate or methacrylate, and an acryloyl (meta) radical means an acryloyl radical or a meta-acryloyl radical.

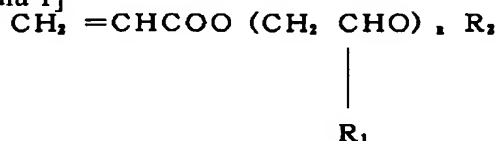
[0025] The polymerization reaction in the nonaqueous electrolyte for obtaining the solid electrolyte of this invention has the desirable activity beam-of-light polymerization reaction which is a low-temperature process, in order to avoid an electrolytic pyrolysis. As an activity beam-of-light polymerization nature compound, acrylate (meta), the combination of a polyene and the poly thiol, etc. are mentioned. (Meta) As acrylate, the acrylate (meta) of monofunctional and many organic functions is mentioned. As monofunctional acrylate, alkyl (meta) acrylate [methyl (meta) acrylate,], such as butyl (meta) acrylate and trifluoro ethyl (meta) acrylate, Alicyclic (meta) acrylate [tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate] etc., Hydroxyalkyl (meta) acrylate [hydroxyethyl acrylate,], hydroxy polyoxyalkylene (carbon number of oxy-alkylene group is 1-4 preferably) (meta) acrylate [hydroxy polyoxyethylene (meta) acrylate, such as hydroxypropyl acrylate,] and alkoxy (carbon number of alkoxy group is 1-4 preferably) (meta) acrylate [methoxy ethyl acrylate, ethoxyethyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate], etc., such as hydroxy polyoxypropylene (meta) acrylate, are mentioned. As an example of polyfunctional (meta) acrylate, KISA (meta) acrylate etc. is desirable to the monomer of three or more organic functions, prepolymer [TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pentaerythritol PENTA (meta) acrylate,

and dipentaerythritol among UV, the Mitsushige nature monomer given in 142 pages - 152 pages (United engineering center Issue) of EB hardening technical, and a photopolymerization nature prepolymer.

[0026] the general formula among acrylate -- the following -- especially the thing of the structure by which a with a molecular weight of less than 500 expressed with [-izing 1] compound and a general formula are shown by [-izing 2] is desirable.

[0027]

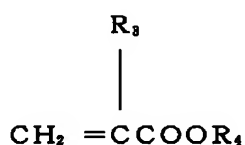
[Formula 1]



(The radical and n in which a hydrogen atom or a methyl group, and R2 include a hydrocarbon group or heterocycle in R1 express one or more integers among a formula)

[0028]

[Formula 2]



(R3 expresses among a formula a hydrogen atom or a methyl group, and the radical in which R4 includes heterocycle)

[0029] It sets above [-izing 1] and is R2. Although a radical including a hydrocarbon group or heterocycle is shown, as a hydrocarbon group, the thing of an aliphatic series system and an aromatic series system is contained in this case. as an aliphatic hydrocarbon radical -- methyl, ethyl, propyl, and butyl -- passing -- the carbon numbers 1-10, such as KISHIRU and octyl, -- the thing of 1-5 is mentioned preferably. Moreover, as an aromatic hydrocarbon radical, phenyl, tolyl, the xylyl, naphthyl, benzyl, phenethyl, etc. are mentioned. on a radical including heterocycle, various kinds of heterocycle radicals which contain a terrorism atom to those, such as oxygen, nitrogen, and sulfur, include -- having -- as such a thing -- for example -- Furfuryl, tetrahydrofurfuryl, etc. are mentioned.

[0030] As an example of acrylate shown above [-izing 1] ARUKI ethylene glycol acrylate [methyl ethylene glycol acrylate, Ethyl ethylene glycol acrylate, a propyl ethylene glycol bitter taste lied,], alkyl propylene glycol acrylate [ethyl propylene glycol acrylate, such as phenylethylene glycol acrylate,], such as butyl propylene glycol acrylate, the alkylene glycol acrylate [furfuryl ethylene glycol acrylate which has heterocycle,], such as tetrahydrofurfuryl ethylene glycol acrylate, furfuryl propylene glycol acrylate, and tetrahydrofurfuryl propylene glycol acrylate, is mentioned. Although the molecular weight of these acrylate expressed with [-izing 1] is usually less than 500, 300 or less are more desirable. A non-aqueous solvent tends to ooze out from the solid electrolyte with which molecular weight is obtained by 500 or more acrylate.

[0031] Especially limitation is not carried out for the heterocycle included in the acrylate shown above [-izing 2] (meta). In this case, as a radical including heterocycle, the residue of the heterocycle which contains a terrorism atom to those, such as oxygen, nitrogen, and sulfur, for example, a furfuryl radical, a tetrahydrofurfuryl radical, etc. are mentioned. As acrylate shown above [-izing 2] (meta), furfuryl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example. Furfuryl acrylate and tetrahydrofurfuryl acrylate are [among these] desirable. Although the compound expressed with [-izing 1] or [-izing 2] may be used independently, it can also mix and use two or more kinds.

[0032] To the compound shown by [-izing 1] or [-izing 2], an elastic modulus and ionic conductivity can obtain an ideal solid electrolyte by using together polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester. As polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester, what has two or more acryloyl (meta) radicals is mentioned. As a desirable example of this thing, among a photopolymerization nature monomer given in 142 pages - "UV and EB hardening technical" (United engineering center Issue) 152 page, and a photopolymerization nature prepolymer, the monomer of two or more organic functions, Although a prepolymer [diethylene GURIKORUJI (meta)

acrylate, butane JIORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate], etc. is mentioned 3 organic-functions (meta) acrylate is the most desirable at the point of giving the solid electrolyte excellent in solution retention, ionic conductivity, and reinforcement.

[0033] The operating rate of the unsaturated-carboxylic-acid ester which makes a principal component the compound or this which is shown by [-izing 1] and [-izing 2] is 10 - 30 % of the weight still more preferably five to 40% of the weight preferably 50 or less % of the weight to nonaqueous electrolyte. this -- if out of range, the ionic conductivity and reinforcement of a solid electrolyte fall. The solid electrolyte which is a little addition of 0.05 - 0.5 % of the weight preferably 2 or less % of the weight when the addition of the polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester is 0.05 - 2 % of the weight and uses [as opposed to / when using together polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester to the compound of [-izing 1] and [-izing 2] / nonaqueous electrolyte] together 3 organic-functions unsaturated-carboxylic-acid ester especially preferably 4 or less % of the weight, and was excellent in respect of ionic conductivity or reinforcement can be obtained.

[0034] According to concomitant use of such polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester, the solid electrolyte which was more excellent in respect of ionic conductivity or reinforcement can be obtained. Moreover, if there are too many amounts of concomitant use of polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester, the solid electrolyte obtained will not show the description as a viscoelastic body, but will lack in flexibility, especially a crack will become easy to produce it according to external force.

[0035] As a polymerization initiator of the unsaturated-carboxylic-acid ester which contains the compound or this which is shown by [-izing 1] and [-izing 2] as a principal component a carbonyl compound and benzoin (a benzoin and benzoin methyl ether --) Benzoin ethyl ether, ethyl ether, the benzoin propyl ether, Benzoin isopropyl ether, benzoin isobutyl ether, anthraquinone (anthraquinone --), such as alpha-methyl benzoin and alpha-phenyl benzoin the compound (benzyl --) of others, such as methyl anthraquinone and KURORU anthraquinone Diacetyl, an acetophenone, a benzophenone, a methyl benzoyl FO mate, etc., A sulfur compound, the halogenide of multi-condensed-ring system hydrocarbons (a diphenyl sulfide, dithiocarbamate, etc.) (alpha-KURORU methyl naphthalene etc.), Photopolymerization initiators (p-methoxybenzene diazonium, passing KISAFURUORO phosphate, diphenyl eye ODONIUMU, triphenylsulfonium, etc.), such as coloring matter (an acrylic flavin, full ORESEN, etc.), metal salts (ferric chloride, silver chloride, etc.), and onium salts, are mentioned. These can be used also as two or more sorts of mixture, even if independent.

[0036] Desirable photopolymerization initiators are a carbonyl compound, a sulfur compound, and onium salts. Thermal polymerization initiators (azobisisobutyronitril, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, ethyl-methylketone peroxide, etc.) can be used together as occasion demands, and polymerization initiators, such as dimethylaniline, naphthenic-acid cobalt, a sulfinic acid, and a mercaptan, can also be used together. Furthermore, a sensitizer and a storage stabilizer can also be used together as occasion demands.

[0037] As an example of a sensitizer and a storage stabilizer, as the former, urea nitril compounds (N and N-JI permutation-p-amino benzonitrile etc.) and phosphorus compounds (tri-n-butyl phosphine etc.) are desirable, and the 4th class ammoniumchloride, benzothiazole, and hydroquinone are desirable as the latter among a sensitizer given in 158 pages - "UV and EB hardening technical (United engineering center Issue)" 159 page, and a storage stabilizer. The amount of the polymerization initiator used is usually 0.5 - 7 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight to all unsaturated-carboxylic-acid ester. This then moderate reactivity out of range is not acquired. The amount of a sensitizer and the storage stabilizer used is usually 0.1 - 5 weight section to all the unsaturated-carboxylic-acid ester 100 weight sections.

[0038] In this invention, the solid state of the electrolytic solution is attained by carrying out a polymerization with heat or an activity beam of light, after pouring into a hermetic container the nonaqueous electrolyte containing the compound shown by [-izing 1] or [-izing 2], or the unsaturated-carboxylic-acid ester which makes this a principal component or coating base materials (for example, a film, a metal, a metallic oxide, glass, etc.). As an activity beam of light, light, ultraviolet rays, an electron ray, and an X-ray can usually be used. The activity beam of light which makes wavelength of 100-800nm the dominant wavelength is [among these] desirable.

[0039] The polymerization reaction of the mixture of a polyene / poly thiol is as being fundamentally shown in the next [-izing 3].

[0040]

[Formula 3]

RSH->RS and +H- RS and +CH₂=CH-CH₂ R' ->RS-CH₂-CH-CH₂ R' RSH->RS-CH₂-CH₂-CH₂ R'+RS- (inside of formula, R, and R' is organic radicals, such as an alkyl group)

[0041] As a polyene, the poly allyl compound ether compound and a poly allyl ester compound are mentioned. As an example of the poly allyl compound ether compound, the compound which added the epoxy compound (they are KISEN oxide, epihalohydrin, allyl glycidyl ether, etc. to ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, and cyclo) to the allyl alcohol which is not permuted [a permutation and] is mentioned. A thing desirable [among these] is the compound which added ethyleneoxide and propylene oxide to the allyl alcohol which is not permuted [a permutation and].

[0042] As a poly allyl ester compound, the resultant of allyl alcohol or the above-mentioned poly allyl compound ether compound, and a carboxylic acid is mentioned. As an example of a carboxylic acid, the monochrome and polycarboxylic acid [the dicarboxylic acid, such as monocarboxylic acid (carbon numbers 1-20); adipic acids, such as the acetic acid, the propionic acid, the butanoic acid, an octanoic acid, a lauric acid, stearin acid, oleic acid, and a benzoic acid, and a phthalic acid,] etc. of aliphatic series, alicyclic, and an aromatic series system are mentioned. Things desirable [among these] are the poly allyl compound ether compound and the resultant of polycarboxylic acid. liquefied as a poly thiol -- the Pori thiol-compounds; mercapto carboxylate of polysulfide; aliphatic series, alicyclic, and an aromatic series system is mentioned. As liquefied polysulfide, thiokol LP series (Toray Industries Thiokol) is mentioned. Among these, the average molecular weight of a desirable thing is 400 or less thing.

[0043] As an example of the Pori thiol compounds of aliphatic series, alicyclic, and an aromatic series system, a methane (**) thiol and an ethane (**) thiol are mentioned. As mercapto carboxylate, the compound obtained by the esterification reaction of a mercapto carboxylic acid and polyhydric alcohol or the ester exchange reaction of mercapto carboxylic-acid alkyl ester and polyhydric alcohol is mentioned. As an example of a mercapto carboxylic acid, 2-mercaptoacetic acid and 3-mercaptopropionic acid are mentioned.

[0044] As an example of polyhydric alcohol, ethylene glycol, trimethylol propane, a glycerol, pentaerythritol, cane sugars, these alkylene oxide addition products (an ethyleneoxide addition product, a propylene oxide addition product, butylene oxide addition product), etc. are mentioned. A thing desirable as polyhydric alcohol does not contain an alkylene oxide addition product with the polyhydric alcohol more than trivalent.

[0045] As an example of mercapto carboxylic-acid alkyl ester, 2-mercaptoacetic acid ethyl ester, 3-mercaptopropionic acid methyl ester, etc. are mentioned. Things desirable among the poly thiols are liquefied polysulfide and mercapto carboxylate. As a polymerization initiator of the reaction mixture of polyethylene / poly thiol, what showed the polymerization of unsaturated-carboxylic-acid ester, and the same thing are used.

[0046] Although there will be especially no limit as an electrolyte salt used for this invention if used as a usual electrolyte LiBR₄ (R is a phenyl group and an alkyl group), LiPF₆, LiSbF₆, LiAsF₆, LiBF₄, LiClO₄, CF₃ SO₃ Li, 2 (CF₃ SO₂) NLi, 3 (CF₃ SO₂) CLi, C₆ F₉ SO₃ Li, and C₈ F₁₇SO₃ Independent or mixture, such as Li, LiAlCl₄, and lithium tetrakis [3 and 5-screw (trifluoromethyl) phenyl] borate, can be illustrated. It is the electrolyte of sulfonic-acid system anions, such as CF₃ SO₃ Li(CF₃ SO₂)₂ NLi, 3 (CF₃SO₂) CLi, C₆ F₉ SO₃ Li, and C₈ F₁₇SO₃ Li, preferably.

[0047] as the non-aqueous solvent used for this invention -- a carbonate solvent (propylene carbonate --) Ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate and an amide solvent (N-methyl formamide and N-ethyl formamide --) N.N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N-ethyl acetamide, N-methyl PIROJIRINON and a lactone solvent (gamma-butyl lactone and gamma-valerolactone --) delta-valerolactone, the 3-methyl -1, 3-oxazolidine-2-ON, etc., an alcoholic solvent (ethylene glycol, propylene glycol, and a glycerol --) Methyl cellosolve, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, diglycerol, polyoxy alkylene glycol, ether solvents (a methylal --), such as cyclo hexanediol and a xylene glycol 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, 1-ethoxy-2-methoxyethane, nitril solvents (a benzonitrile --), such as the alkoxy polyalkylene ether phosphoric acid, such as an acetonitrile and 3-methoxy propionitrile, and a phosphoric ester solvent (orthophosphoric acid --) Metaphosphoric acid, pyrophosphoric acid, polyphosphoric acid, phosphorous acid, trimethyl phosphate, etc., 2-imidazolidinone (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone etc.) Pyrrolidones, a sulfolane solvent (a sulfolane, tetramethylen sulfolane), A furan solvent (a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 2, 5-dimethoxy tetrahydrofuran), dioxolane, dioxane, and independent or two or more sorts of mixed solvents of a dichloroethane can be used. They are carbonate, ether, and a furan solvent preferably [among these].

[0048] The nonwoven fabric or textile fabrics which is low resistance, and the thing excellent in solution holdout is used, for example, is chosen from one or more sorts of quality of the materials, such as glass, polyester, polytetrafluoroethylene, polypropylene, and polyethylene, to the ionic migration of an electrolytic solution as a separator is mentioned.

[0049] as the negative-electrode active material used for the cell of this invention -- SnO₂ and TiO₂ etc. -- a metallic oxide -- And a natural graphite, coal corks, petroleum coke, pyrolytic carbon that used the organic compound as the raw material, Carbon materials, such as a carbon body obtained by calcinating naturally-occurring polymers and synthetic macromolecule, Although conductive polymers, such as a lithium alloy with alkali metal, such as a lithium and sodium, a lithium, aluminum, lead, silicon, etc., polyacetylene, poly para-phenylene, the poly pyridine, PORIPARA xylylene, and the poly acene, can be used A carbon material is the most desirable in respect of the cycle property of a cell, and safety.

[0050]

[Example]

An example 1, example of comparison 1B.Le, S.Passerini, J.Guo, J.Ressler, B.B.Owens, and W.H.Smyrl, J.Electrochem.Soc., and the approach shown in 143 and 2099 (1996) are followed, and it is V2 O5. Aerogel was produced. This aerogel 85 weight section, the acetylene black 3 weight section, the graphite 2 weight section, and the polytetrafluoroethylene 10 weight section (a total of 100 weight sections) were mixed and kneaded, this was stuck to SUS304 wire gauze by pressure, and the positive electrode was produced. The beaker cel was produced using the produced electrode.

[0051] As an electrolyte, it is LiPF₆ of concentration 1.2M. The gel solid polymer electrolyte which irradiated ultraviolet rays and produced them in the solution which mixed the electrolytic solution which dissolved ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate in the solution mixed by the volume ratio of 5:2:3 and this electrolytic-solution 86 weight section, the ethoxy diethylene-glycol acrylate 13.7 weight section, the trimethylolpropane triacrylate 0.25 weight section, and the benzoin-iso-propyl-ether 0.05 weight section (100 weight sections) was used. The 4-hour charge back was performed by 10mA, and the produced cel was performed to 3.7V and it discharged to 2.5V by 10mA. Charge and discharge were repeated and Ah effectiveness of 3 cycle eye and the energy density of a positive electrode were measured.

[0052] The solution which dissolved the poly aniline 10 weight section in N-methyl pyrrolidone was mixed and kneaded to the aerogel 90 weight section produced in the example 2 example 1, this was applied with the wire bar on aluminum foil, except having dried and having produced the positive electrode, the beaker cel was produced like the example 1 and Ah effectiveness and the energy density of a positive electrode were measured.

[0053] The poly aniline 10 weight section was replaced with the solution which dissolved in N-methyl pyrrolidone in example 3 example 2, except using the solution which dissolved the KISHIRU thiophene 10 weight section in N-methyl pyrrolidone to 3-, the beaker cel was produced like the example 2 and Ah effectiveness and the energy density of a positive electrode were measured. The property of the beaker cel of 3 cycle eye in examples 1-3 and the example 1 of a comparison is shown in [Table 1].

[0054]

[Table 1]

	A h 効率 (%)	正極のエネルギー密度 (mA h / g)
実施例 1	9 8 . 8	4 5 5
比較例 1	9 5 . 3	4 1 0
実施例 2	1 0 0 . 0	4 8 9
実施例 3	9 9 . 9	4 7 0

[0055] Weighing capacity of the 10 weight sections was carried out for polyvinylidene fluoride to the examples 4-6 and example of comparison 2 natural-graphite 45 weight section, and the thing 45 weight section which calcinated the fluid coke at 2500 degrees C, respectively, what mixed and kneaded these and made them the shape of a paste at N-methyl pyrrolidone was applied on copper foil, it dried and the negative electrode was produced. The beaker cel was similarly produced except using the above-mentioned negative electrode for a negative electrode in examples 1-3 and the example 1 of a comparison. The 4-hour charge back was performed by 10mA, and the produced cel was performed to 3.7V and it discharged to 2.5V by 10mA. Charge and discharge were repeated and Ah effectiveness of a 100 cycle eye and the energy density of a positive electrode were measured. This is shown in following [table 2].

[0056]

[Table 2]

	A h 効率 (%)	正極のエネルギー密度 (mA h / g)
実施例 4	99.9	399
比較例 2	90.2	120
実施例 5	100.0	455
実施例 6	99.8	442

[0057]

[Effect of the Invention] By the above explanation, according to this invention, the following effectiveness is acquired so that clearly.

(1) Set to claim 1 and it is V2 O5 to positive active material. Since the solid electrolyte was used for the electrolyte for aerogel, respectively, it is a high energy consistency and a reliable rechargeable battery can be offered.

[0058] (2) Set to claim 2 and it is a conductive polymer and V2 O5. Since the energy density of a positive electrode improves by compound-izing aerogel, the rechargeable battery of a high energy consistency can be offered.

[0059] (3) It is V2 O5 by using a fusibility conductive polymer as a conductive polymer in claim 3. Since compound-ization of aerogel and a fusibility conductive polymer can be carried out to homogeneity and the energy density of a positive electrode can be raised, the rechargeable battery of a high energy consistency can be offered.

[0060] (4) In claim 4, since interfacial resistance of a positive electrode and an electrolyte can be made low by using a solid polymer electrolyte as a solid electrolyte, the rechargeable battery of a high energy consistency can be offered.

[0061] (5) In claim 5, the rechargeable battery of a high energy consistency can be offered by using the high gel solid polymer electrolyte of ionic conductivity as a solid polymer electrolyte.

[0062] (6) In claim 6, the reliable rechargeable battery of a high energy consistency can be offered by using the carbon negative electrode excellent in the cycle property.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086855

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/48

H01M 4/02

H01M 4/60

H01M 10/40

(21)Application number : 09-257828

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1997

(72)Inventor : KAHATA TOSHIYUKI
OSAWA TOSHIYUKI

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which uses V2O5 aerogel as a neagative electrode active material and has high-energy density and is superior in a cycle characteristic.

SOLUTION: A battery is constituted, by respectively using a complex of V2O5 aerogel and a soluble conductive high polymer as a positive electrode active material and a gel-like high polymer solid electrolyte as an electrolyte. When a beaker cell is manufactured, a positive electrode is manufactured by press-fitting this to a SUS 304 wire net by mixing/kneading V2O5 aerogel, acetylene black, graphite and polytetrafluoroethylene. The electrolyte is prepared by a nonaqueous solvent solution (an electrolytic solution) of LiPF6 and the gel-like high polymer solid electrolyte. This gel-like high polymer solid electrolyte is manufactured by having ultraviolet rays irradiated to a solution by mixing the electrolytic solution, ethoxydiethylene glycol acrylate, trimethylolpropane triacrylate, benzoin isopropyl ether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86855

(43)公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/48		H 0 1 M 4/48	
4/02		4/02	C
4/60		4/60	
10/40		10/40	Z
			B
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願平9-257828

(22)出願日 平成9年(1997) 9月5日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 加幡 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【要約】

【課題】 V₂ O₅ エアロゲルを正極活物質に用いた、高エネルギー密度で、サイクル特性の優れる電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質にV₂ O₅ エアロゲルと可溶性導電性高分子との複合体を、電解質にゲル状高分子固体電解質をそれぞれ用いて電池を構成する。実施例ではピーカーセルを作製した。この場合、正極はV₂ O₅ エアロゲル、アセチレンブラック、グラファイトおよびポリテトラフルオロエチレンを混合・混練し、これをSUS304金網に圧着して作製した。電解質は、LiPF₆の非水溶媒溶液(電解液)とゲル状高分子固体電解質とで調製した。このゲル状高分子固体電解質は前記電解液と、エトキシジエチレングリコールアクリレートと、トリメチロールプロパントリアクリレートと、ベンゾインイソプロピルエーテルとを混合した溶液に紫外線を照射して作製した。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質に V_2O_5 エアロゲルを、電解質に固体電解質をそれぞれ用いたことを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 において、正極活物質が V_2O_5 エアロゲルと導電性高分子との複合体であることを特徴とする二次電池。

【請求項 3】 請求項 2 において、導電性高分子が可溶性導電性高分子であることを特徴とする二次電池。

【請求項 4】 請求項 1, 2 または 3 において、固体電解質が高分子固体電解質であることを特徴とする二次電池。

【請求項 5】 請求項 4 において、高分子固体電解質がゲル状高分子固体電解質であることを特徴とする二次電池。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか一つの項において、負極活物質が炭素材料であることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質に V_2O_5 エアロゲルを用いた、高エネルギー密度で、サイクル特性に優れた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子機器の小型化、軽量化の進歩には目覚ましいものがあり、とりわけ OA 分野においては、デスクトップ型からラップトップ、ノートブック型へと小型化、軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチルカメラなどの新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えてメモリーカードの開発が進められている。このような電子機器の小型化、軽量化の波の中で、これらの電力を支える電池にも高エネルギー密度、高出力等の高性能化が要求されている。

【0003】 電池の形状においても、従来からある円筒形のものから、機器の形状に合わせることが出来る角型電池が種々開発され、発売されている。電池の種類においても、従来からあるニッケルカドミウム電池、鉛電池から、より高エネルギー密度のニッケル水素電池、リチウムイオン電池、リチウム電池の開発がなされている。特に、リチウムイオン電池、リチウム電池は 3V 以上の高い電圧及び高いエネルギー密度を有している。

【0004】 リチウムイオン電池、リチウム電池の正極材料としては MnO_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の遷移金属カルコゲン化合物が主に用いられている。これらの遷移金属カルコゲン化合物は体積当たりのエネルギー密度が高い材料であるが、それ自身は導電性が低く、自己結着性がないため、グラファイト等の導電剤とポリテトラエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤が必要となる。こ

他の正極活物質としてポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子が挙げられ、特にポリアニリンは重量当たりのエネルギー密度が高く、安定な電極材料として研究されてきた。導電性高分子はそれ自身が充電状態で導電性を有し、自己結着性もあることから、導電剤、結着剤を用いることなく電極を作製することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、導電性高分子材料は軽量である反面、体積当たりのエネルギー密度が遷移金属カルコゲン化合物に対して大幅に低い。遷移金属カルコゲン化合物と導電性高分子を混合して正極を作製する提案（特開昭 63-102162 号公報）がなされているが、電極のエネルギー密度はまだ十分ではない。

【0006】 B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B. B. Owens, and W. H. Smyrl, J. Electrochem. Soc., 143, 2099 (1996) には、 V_2O_5 エアロゲルを正極活物質として用い、負極に Li を用いたとき 1600 mWh/g の非常に高いエネルギー密度を有していることが示唆されている。しかしながら、充放電のサイクル特性等の電池用正極の基本的な特性は何ら示されていない。本発明者らが V_2O_5 エアロゲルを用いて非水二次電池を作製したところ、充放電効率及びサイクル特性は悪いものであった。

【0007】 本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、その目的は、 V_2O_5 エアロゲルを正極活物質に用いた、高エネルギー密度で、サイクル特性の優れた二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 に記載の二次電池は、正極活物質に V_2O_5 エアロゲルを、電解質に固体電解質をそれぞれ用いたことを特徴とする。

【0009】 請求項 2 に記載の二次電池は、請求項 1 において正極活物質が V_2O_5 エアロゲルと導電性高分子との複合体であることを特徴とする。

【0010】 請求項 3 に記載の二次電池は、請求項 2 において導電性高分子が可溶性導電性高分子であることを特徴とする。

【0011】 請求項 4 に記載の二次電池は、請求項 1, 2 または 3 において固体電解質が高分子固体電解質であることを特徴とする。

【0012】 請求項 5 に記載の二次電池は、請求項 4 において高分子固体電解質がゲル状高分子固体電解質であることを特徴とする。

【0013】 請求項 6 に記載の二次電池は、請求項 1～5 のいずれか一つの項において、負極活物質が炭素材料であることを特徴とする。

【0014】 本発明者らは、上記事情に鑑み鋭意検討を

重ねた結果、正極活物質に V_2O_5 エアロゲルを用いた電池においては電解質に固体電解質を用いると、電解質に電解液を用いる場合に比べて充放電効率、サイクル特性ともに大きく向上することを見出し本発明に到った。

【0015】本発明の電池が何故に充放電効率が高く、サイクル特性に優れるのか定かではないが、固体電解質を用いず、電解質に電解液を用いた電池では充放電に伴い正極が機械的に破壊され、電解液中に電極活物質の脱落が見られる。固体電解質を用いた電池では正極の機械的な破壊が観察されず、充放電効率、サイクル特性が優れるものと考えられる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明の電池に用いる V_2O_5 エアロゲルは必要により導電剤、結着剤を添加して電極に加工される。本発明の電池に用いる電極活物質としては V_2O_5 エアロゲル単独で何ら問題はないが、他の電極活物質を混合して使用することも可能である。

【0017】前記他の電極活物質としては MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 NiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 Cr_2O_3 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe_2(MbO_2)_3$ 、 $Fe_2(WO_2)_3$ 、 TiS_2 、 MoS_2 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の遷移金属カルコゲン化合物、S. J. Visco, et al., Mbl. Cryst. Liq. Cryst., 190, 185 (1990)に示されるようなジスルフィド化合物、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリカルバゾール、ポリアズレン、ポリジフェニールベンジジン等の導電性高分子、炭素体を挙げることができ、この中でも導電性高分子は活物質でありながら導電性であり、正極のインピーダンス低減のためには好ましい。

【0018】また、導電性高分子の中でもポリアルキルチオフェン、ポリアニリン、可溶性ポリピロール等の可溶性導電性高分子は特定の有機溶媒に可溶であることから、可溶性導電性高分子を溶解した溶液中に V_2O_5 エアロゲルを混合、分散し、導電性基板上に塗布し、有機溶媒を除去することにより電極の作製が可能となる。この時、 V_2O_5 エアロゲルと可溶性導電性高分子との複合化は均一に行うことができるため、優れた性能の電極を作製することができる。可溶性導電性高分子を用いる場合には、必要により導電剤、結着剤が用いられるが、可溶性導電性高分子自身が導電剤、結着剤として機能するため、導電剤、結着剤を全く使用しないか、あるいは使用量を大幅に削減することができる。

【0019】本発明の電極作製に用いられる導電剤としてはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。本発明の電極作製に用いられるバインダーとしてはポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピリジン系化

合物、ポリフッ化ビニリデン等が例示できる。

【0020】本発明では固体電解質として無機系、有機系のものを用いることができるが、イオン伝導度、機械的特性、生産性、電極との界面抵抗を考慮すると高分子固体電解質が好ましい。無機系固体電解質としては、 $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 AgI 、 LiI などの金属ハロゲン化物、 $RbAg_4I_4$ 、 $RbAg_4I_4CN$ 等が挙げられる。高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリックスとして電解質塩をポリマーマトリックス中に溶解した複合体、あるいはこれらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサライド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、あるいは高分子量重合体に電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質を挙げることができるが、特にゲル状高分子固体電解質はイオン伝導度が高く、電極との界面抵抗を小さくすることができ好ましい。

【0021】ゲル状高分子固体電解質は、少なくとも重合性モノマーあるいはオリゴマーと電解質塩から作製される。また、重合性モノマーあるいはオリゴマーと電解質塩に非水溶媒を添加して作製した高分子固体電解質ゲルは、電解液に匹敵するイオン伝導度を有するため、内部抵抗の低い電気化学素子を作製するのに最も好ましいものである。本発明の高分子固体電解質は単独で電気化学素子に用いても何ら問題はないが、短絡を完全に防止するためにセパレータと複合化して用いても良い。前記組成物には必要により重合開始剤、貯蔵安定剤あるいはチクソ剤を添加して用いることができる。

【0022】本発明では、前記重合性モノマーあるいはオリゴマーとして、分子内に酸素原子、窒素原子、イオウ原子等の炭素以外のヘテロ原子を含むものが用いられる。これらのヘテロ原子を含有する重合性化合物を非水電解液に溶解させ、重合反応させて得られる固体電解質（粘弾性体）において前記ヘテロ原子は、電解質塩のイオン化を促進し、固体電解質のイオン伝導性を向上させるとともに、固体電解質の強度を向上させる働きもあると考えられる。

【0023】また、本発明で用いる重合性化合物の種類は、特に制約されず、これには熱重合及び活性光線重合などの重合反応を生起させて得るものが包含されるが、特に活性光線による光重合性を示すものが好ましい。熱重合反応としては、ウレタン化反応の他、エポキシ基やアクリレート基による重合反応等が挙げられるが、ウレタン化反応が好ましい。また活性光線重合反応としては、不飽和カルボン酸エステル、ポリエン/ポリチオール混合物及び架橋性マクロマー（有機シラン、ポリイソチアナフテン等）による重合反応が挙げられるが、好ましくは不飽和カルボン酸エステル、ポリエン/ポリチオール混合物による反応である。

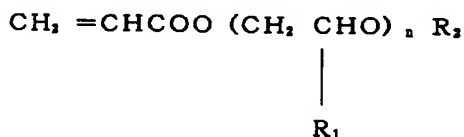
【0024】以下、特に電解液中の重合反応として優れている不飽和カルボン酸エステルの重合反応、ポリエン／ポリチオール混合物の重合反応、ポリウレタン化反応について詳述する。なお、本明細書における(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタアクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を意味する。

【0025】本発明の固体電解質を得るための非水電解液中における重合反応は、電解質の熱分解を避けるために、低温プロセスである活性光線重合反応が好ましい。活性光線重合性化合物としては(メタ)アクリレートや、ポリエンとポリチオールとの組合せ等が挙げられる。(メタ)アクリレートとしては単官能及び多官能の(メタ)アクリレートが挙げられる。単官能アクリレートとしては、アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等]、脂環式(メタ)アクリレート[テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等]、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等]、ヒドロキシポリオキシアルキレン(オキシアルキレン基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[ヒドロキシポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等]及びアルコキシ(アルコキシ基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等]が挙げられる。多官能(メタ)アクリレートの例としては、UV、EB硬化技術((株)総合技術センター発行)142頁~152頁記載の光重性モノマー及び光重合性プレポリマーのうち3官能以上のモノマー、プレポリマー[トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等]が好ましい。

【0026】アクリレートのうち、一般式が下記【化1】で表わされる分子量500未満の化合物及び、一般式が【化2】で示される構造のものが特に好ましい。

【0027】

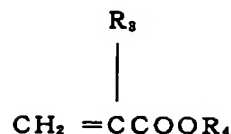
【化1】



(式中、R₁は水素原子又はメチル基、R₂は炭化水素基、又は複素環を含む基、nは1以上の整数を表す)

【0028】

【化2】



(式中、R₃は水素原子又はメチル基、R₄は複素環を含む基を表す)

【0029】前記【化1】において、R₂は炭化水素基又は複素環を含む基を示すが、この場合、炭化水素基としては、脂肪族系及び芳香族系のものが含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等の炭素数1~10、好ましくは1~5のものが挙げられる。また、芳香族炭化水素基としては、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。複素環を含む基には、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含む各種の複素環基が包含され、このようなものとしては、例えば、フルフリル、テトラヒドロフルフリル等が挙げられる。

【0030】前記【化1】で示されるアクリレートの具体例としては、アルキエチレングリコールアクリレート[メチルエチレングリコールアクリレート、エチルエチレングリコールアクリレート、プロピルエチレングリコールアクリレート、フェニルエチレングリコールアクリレート等]、アルキルプロピレングリコールアクリレート[エチルプロピレングリコールアクリレート、ブチルプロピレングリコールアクリレート等]、複素環を有するアルキレングリコールアクリレート[フルフリルエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルエチレングリコールアクリレート、フルフリルプロピレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルプロピレングリコールアクリレート等]が挙げられる。【化1】で表わされるこれらのアクリレートの分子量は通常500未満であるが、300以下がより好ましい。分子量が500以上のアクリレートでは、得られる固体電解質から非水溶媒が滲出しやすい。

【0031】前記【化2】で示される(メタ)アクリレート中に含まれる複素環は特に限定はされない。この場合、複素環を含む基としては、酸素、窒素、イオウ等のヘテロ原子を含む複素環の残基、例えば、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基等が挙げられる。前記【化2】で示される(メタ)アクリレートとしては、例えば、フルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのうちフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートが好ましい。【化1】あるいは【化2】で表わされる化合物は単独で使用してもよいが、2種類以上を混合して使用することもできる。

【0032】【化1】あるいは【化2】で示される化合物には、多官能不飽和カルボン酸エステルを併用することにより、弾性率、イオン伝導度とも理想的な固体電解

質を得ることができる。多官能不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するものが挙げられる。このものの好ましい具体例としては、「UV、EB硬化技術」(株)総合技術センター発行)142頁~152頁記載の光重合性モノマー及び光重合性プレポリマーのうち2官能以上のモノマー、プレポリマー[ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等]が挙げられるが、3官能(メタ)アクリレートが、保液性、イオン伝導度、強度に優れた固体電解質を与える点で最も好ましい。

【0033】[化1]及び[化2]で示される化合物又はこれを主成分とする不飽和カルボン酸エステルの使用割合は、非水電解液に対して50重量%以下、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%である。この範囲外では固体電解質のイオン伝導度及び強度が低下する。[化1]及び[化2]の化合物に多官能不飽和カルボン酸エステルを併用する場合、その多官能不飽和カルボン酸エステルの添加量は、非水電解液に対して4重量%以下、好ましくは0.05~2重量%であり、特に3官能不飽和カルボン酸エステルを併用する場合には、2重量%以下、好ましくは0.05~0.5重量%という少量の添加量で、イオン伝導度や強度の点で優れた固体電解質を得ることができる。

【0034】このような多官能不飽和カルボン酸エステルの併用により、イオン伝導度や強度の点でより優れた固体電解質を得ることができる。また、多官能不飽和カルボン酸エステルの併用量が多すぎると、得られる固体電解質は粘弾性体としての性状を示さず、柔軟性に欠け、特に外力によりクラックが生じやすくなる。

【0035】[化1]及び[化2]で示される化合物又はこれを主成分として含む不飽和カルボン酸エステルの重合開始剤としては、カルボニル化合物、ベンゾイン類(ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、エチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等)、アントラキノン類(アントラキノン、メチルアントラキノン、クロロアントラキノン等)、その他の化合物(ベンジル、ジアセチル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート等)、硫黄化合物(ジフェニルスルフィド、ジチオ

カーバメート等)、多縮合環系炭化水素のハロゲン化合物(α -クロルメチルナフタリン等)、色素類(アクリルフラビン、フルオレセン等)、金属塩類(塩化鉄、塩化銀等)、オニウム塩類(p-メトキシベンゼンジアゾニウム、ヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルアイオドニウム、トリフェニルスルフォニウム等)などの光重合開始剤が挙げられる。これらは単独でも、あるいは2種以上の混合物としても使用できる。

【0036】好ましい光重合開始剤は、カルボニル化合物、硫黄化合物及びオニウム塩類である。必要により熱重合開始剤(アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、エチルメチルケトンペルオキシド等)を併用することができるし、また、ジメチルアニリン、ナフテン酸コバルト、スルフィン酸、メルカプタン等の重合開始剤も併用できる。さらに、増感剤、貯蔵安定剤も必要により併用できる。

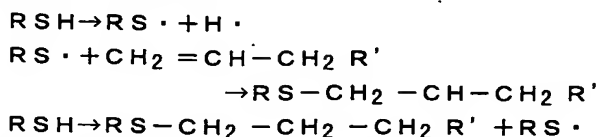
【0037】増感剤及び貯蔵安定剤の具体例としては、「UV、EB硬化技術(株)総合技術センター発行)158頁~159頁記載の増感剤、貯蔵安定剤のうち、前者としては、尿素ニトリル化合物(N,N-ジ置換-p-アミノベンゾニトリル等)、燐化合物(トリ-n-ブチルホスフィン等)が好ましく、後者としては、第4級アンモニウムクロライド、ベンゾチアゾール、ハイドロキノンが好ましい。重合開始剤の使用量は、全不飽和カルボン酸エステルに対し、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%である。この範囲外では適度な反応性が得られない。増感剤及び貯蔵安定剤の使用量は、全不飽和カルボン酸エステル100重量部に対し、通常、0.1~5重量部である。

【0038】本発明では電解液の固体化は、[化1]もしくは[化2]で示される化合物、またはこれを主成分とする不飽和カルボン酸エステルを含む非水電解液を密封容器に注入するか、あるいは支持体(例えばフィルム、金属、金属酸化物、ガラス等)にコーティングした後、熱又は活性光線で重合することにより達成される。活性光線としては、通常、光、紫外線、電子線、X線が使用できる。これらのうち好ましいのは、100~800nmの波長を主波長とする活性光線である。

【0039】ポリエン/ポリチオール混合物の重合反応は、基本的には次の[化3]に示す通りである。

【0040】

[化3]



(式中、R及びR'はアルキル基等の有機基である)

【0041】ポリエンとしては、ポリアリルエーテル化

合物、ポリアリルエステル化合物が挙げられる。ポリアリルエーテル化合物の例としては、置換、未置換のアリ

ルアルコールにエポキシ化合物（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピハロヒドリン、アリルグリシジルエーテル等）を付加した化合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、置換、未置換のアリルアルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシドを付加した化合物である。

【0042】ポリアリルエステル化合物としては、アリルアルコール又は上記のポリアリルエーテル化合物とカルボン酸との反応生成物が挙げられる。カルボン酸の例としては、脂肪族、脂環式、及び芳香族系のモノ及びポリカルボン酸〔酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、安息香酸などのモノカルボン酸（炭素数1～20）；アジピン酸、フタル酸などのジカルボン酸等〕が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリアリルエーテル化合物とポリカルボン酸の反応生成物である。ポリチオールとしては、液状ポリサルファイド；脂肪族、脂環式及び芳香族系のポリチオール化合物；メルカプトカルボン酸エステルが挙げられる。液状ポリサルファイドとしてはチオコールLPシリーズ（東レチオコール（株））が挙げられる。このうち好ましいものは平均分子量が400以下のものである。

【0043】脂肪族、脂環式及び芳香族系のポリチオール化合物の例としては、メタン（ジ）チオール、エタン（ジ）チオールが挙げられる。メルカプトカルボン酸エステルとしては、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル化反応又はメルカプトカルボン酸アルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応により得られる化合物が挙げられる。メルカプトカルボン酸の例としては、2-メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸が挙げられる。

【0044】多価アルコールの例としてはエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ショ糖及びこれらのアルキレンオキシド付加物（エチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物、ブチレンオキシド付加物）等が挙げられる。多価アルコールとして好ましいものは、3価以上の多価アルコールでアルキレンオキシド付加物を含まないものである。

【0045】メルカプトカルボン酸アルキルエステルの例としては、2-メルカプト酢酸エチルエステル、3-メルカプトプロピオン酸メチルエステル等が挙げられる。ポリチオールのうちで好ましいものは、液状ポリサルファイド及びメルカプトカルボン酸エステルである。ポリエチレン／ポリチオールの反応混合物の重合開始剤としては、不飽和カルボン酸エステルの重合について示したものと同様のものが用いられる。

【0046】本発明に用いる電解質塩としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はない

が、 LiBR_4 （Rはフェニル基、アルキル基）、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAlCl_4 、リチウムテトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート等の単独あるいは混合物を例示することができる。好ましくは $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ （ CF_3SO_2 ） $_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオンの電解質である。

【0047】本発明に用いる非水溶媒としてはカーボネート溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、アミド溶媒（N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロリドン）、ラクトン溶媒（γ-ブチラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等）、アルコール溶媒（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジオール、キシレングリコール等）、エーテル溶媒（メチラル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等）、ニトリル溶媒（ベンゾニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、燐酸類及び燐酸エステル溶媒（正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸、トリメチルホスフェート等）、2-イミダゾリジノン類（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、ピロリドン類、スルホラン溶媒（スルホラン、テトラメチレンスルホラン）、フラン溶媒（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン）、ジオキソラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート類、エーテル類、フラン溶媒である。

【0048】セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の1種以上の材質から選ばれる不織布又は織布が挙げられる。

【0049】本発明の電池に用いる負極活物質としては SnO_2 、 TiO_2 等の金属酸化物、及び天然黒鉛、石炭コークス、石油コークス、有機化合物を原料とした熱分解炭素、天然高分子、合成高分子を焼成することによ

り得られる炭素体等の炭素材料、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、リチウムとアルミニウム、鉛、シリコン等とのリチウム合金、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピリジン、ポリパラキシリデン、ポリアセン等の導電性高分子を用いることができるが、電池のサイクル特性、安全性の点で炭素材料が最も好ましい。

【0050】

【実施例】

実施例1、比較例1

B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B. B. Owens, and W. H. Smyrl, J. Electrochem. Soc., 143, 2099 (1996) に示す方法に従い、V₂O₅ エアロゲルを作製した。このエアロゲル85重量部、アセチレンブラック3重量部、グラファイト2重量部、ポリテトラフルオロエチレン10重量部（合計100重量部）を混合・混練し、これをSUS304金網に圧着して正極を作製した。作製した電極を用いてピーカーセルを作製した。

【0051】電解質としては、濃度1.2MのLiPF₆をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートを5:2:3の体積比で混合した溶液に溶解した電解液および、この電解液86重量部と、エトキシジエチレングリコールアクリレート13.7重量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート

0.25重量部と、ベンゾインイソプロピルエーテル0.05重量部（100重量部）とを混合した溶液に紫外線を照射して作製したゲル状高分子固体電解質を用いた。作製したセルを3.7Vまで10mAで4時間充電後、10mAで2.5Vまで放電を行った。充放電を繰り返し、3サイクル目のAh効率、正極のエネルギー密度を測定した。

【0052】実施例2

実施例1で作製したエアロゲル90重量部に対して、ポリアニリン10重量部をN-メチルピロリドンに溶解した溶液を混合・混練し、これをAl箔上にワイヤーバーで塗布し、乾燥して正極を作製した以外は実施例1と同様にピーカーセルを作製し、Ah効率、正極のエネルギー密度を測定した。

【0053】実施例3

実施例2においてポリアニリン10重量部をN-メチルピロリドンに溶解した溶液に代えて、3-ヘキシルチオフェン10重量部をN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用いる以外は実施例2と同様にピーカーセルを作製し、Ah効率、正極のエネルギー密度を測定した。実施例1～3および比較例1における、3サイクル目のピーカーセルの特性を〔表1〕に示す。

【0054】

〔表1〕

	Ah効率 (%)	正極のエネルギー密度 (mAh/g)
実施例1	98.8	455
比較例1	95.3	410
実施例2	100.0	489
実施例3	99.9	470

【0055】実施例4～6、比較例2

天然黒鉛45重量部と、フリュードコックスを2500℃で焼成したもの45重量部と、ポリフッ化ビニリデンを10重量部とをそれぞれ秤量し、これらをN-メチルピロリドンに混合・混練してペースト状にしたものを銅箔上に塗布し、乾燥して負極を作製した。実施例1～3及び比較例1において負極に上記負極を用いる以外は同

様にピーカーセルを作製した。作製したセルを3.7Vまで10mAで4時間充電後、10mAで2.5Vまで放電を行った。充放電を繰り返し、100サイクル目のAh効率、正極のエネルギー密度を測定した。これを下記〔表2〕に示す。

【0056】

〔表2〕

	A h 効率 (%)	正極のエネルギー密度 (mA h/g)
実施例 4	99.9	399
比較例 2	90.2	120
実施例 5	100.0	455
実施例 6	99.8	442

【0057】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば以下の効果が得られる。

(1) 請求項 1 においては、正極活物質に V_2O_5 エアロゲルを、電解質に固体電解質をそれぞれ用いたので、高エネルギー密度で、信頼性の高い二次電池を提供することができる。

【0058】(2) 請求項 2 においては、導電性高分子と V_2O_5 エアロゲルとを複合化することにより、正極のエネルギー密度が向上するため、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

【0059】(3) 請求項 3 においては、導電性高分子として可溶性導電性高分子を用いることにより、 V_2O_5 エアロゲルと可溶性導電性高分子の複合化を均一に行

うことができるため、正極のエネルギー密度を向上させることができるため、高エネルギー密度の二次電池が提供できる。

【0060】(4) 請求項 4 においては、固体電解質として高分子固体電解質を用いることにより、正極と電解質との界面抵抗を低くすることができるため、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

【0061】(5) 請求項 5 においては、高分子固体電解質としてイオン伝導度の高いゲル状高分子固体電解質を用いることにより、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

【0062】(6) 請求項 6 においては、サイクル特性に優れた炭素負極を用いることにより信頼性の高い、高エネルギー密度の二次電池が提供できる。